



TITLE:

Chemical Studies on the Analysis of Protactinium(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Mitsuji, Toshikazu

CITATION:

Mitsuji, Toshikazu. Chemical Studies on the Analysis of Protactinium. 京都大学, 1968, 理学博士

ISSUE DATE:

1968-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/212839>

RIGHT:

氏 名	三 辻 利 一 み つじ とし かず
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	論 理 博 第 237 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 43 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Chemical Studies on the Analysis of Protactinium (プロトアクチニウムの分析化学的研究)

論文調査委員 (主 査)
教 授 藤永太一郎 教 授 大杉治郎 教 授 重松恒信

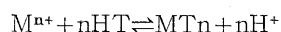
論 文 内 容 の 要 旨

プロトアクチニウムは最も寿命の長い核種 ^{231}Pa でも半減期が34,000年であって、地球上ではウラン鉱石中に平衡状態で僅かに含まれているにすぎない。従ってこの元素の分析化学的研究は従来十分とはいえなかった。申請者は極微量の ^{231}Pa および原子炉においてトリウムを中性子照射して調製したトレーサー量の ^{233}Pa を用いて、+4 価状態のプロトアクチニウムの水溶液中における化学的挙動を検討している。

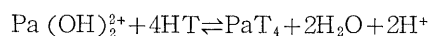
すなわち主論文第1部では ^{231}Pa を用いて亜鉛アマルガム還元を行ない、生じた Pa(IV) 溶液の吸収スペクトルについて Pa(IV) の安定性と錯体形成について検討している。その結果 Pa(IV) は Ce(III) に似てクロロ錯体を形成し難いが硫酸錯体を形成すること、また Pa(IV) は脱酸素した水溶液中においても15時間に8%の速度で再酸化され、 Pa(V) にもどる事などを明らかにしている。

第2部では ^{233}Pa を用いて Pa(V) の還元条件を確立すると共に、 Pa(IV) の分離定量法を検討している。その結果 Pa(IV) は弗化トリウムに定量的に共沈するが Pa(V) は共沈しない事、またトレーサー量の Pa(V) 単独では亜鉛アマルガムによって還元されないが Cr(III) を共存させるとこれが Cr(II) になって保持還元剤として働くことを明らかにしている。

第3部では第2部で得た Pa(V) の還元法ならびに検定法を応用して Pa(IV) の水溶液中の溶存状態を検討している。この検討において申請者はテノイルトリフルオロアセトン (TTA) とベンゼンを用いる抽出法によって必要な解析を行なっている。すなわち TTA 抽出平衡の一般式は

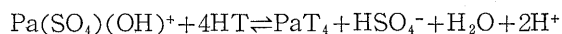


で与えられる。ここに M^{n+} は +n 価の金属イオン、HT は TTA、 MT_n は生じた金属キレートである。従って、分配係数の対数と pH との間に得られる直線の傾斜は生じる水素イオンの数 n に等しいという関係が成立する。その結果 Pa(IV) の過塩素酸溶液については $n=2$ が得られ、その平衡は、

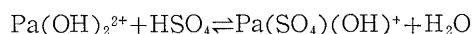


であることを明らかにしている。塩酸溶液中においても同様な結果が得られることから溶存イオン種は

$\text{Pa}(\text{OH})_2^{2+}$ であることがわかる。また硫酸溶液中では



なる平衡が成立すること、その錯イオン生成反応



の平衡定数はイオン強度 0.5, 10°C において 320 であると測定している。

参考論文 3 編もいずれも放射性核種の分析化学的研究であって、その 1 は ^{105}Ag の無担体分離、その 2 は ^{142}Ce の (d, p), (d, n), (d, 2n), (d, α) 反応の励起函数、その 3 は ^{231}Pa , ^{233}Pa 硫酸錯体の平衡に関するそれぞれ基礎的な研究である。

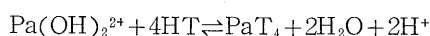
論文審査の結果の要旨

原子番号 91 番のプロトアクチニウムは、いわゆるアクチニド系列の第 3 番目の元素でありながら +5 価の酸化状態が安定であるなど特異な性質を有しており、無機分析化学の立場において興味ある元素であるが、その同位体中に長寿命のものがいないために地球上における存在量が少なく、研究も十分行なわれていないうらみがあった。申請者は極微量の天然プロトアクチニウム ^{231}Pa とトリウムの中性子照射で製造されたプロトアクチニウム ^{233}Pa を用いて、その水溶液中における化学的挙動を、殊に +4 価の酸化状態に着目して検討したものである。なお原子番号 90 番 92 番のトリウムおよびウラニウムの水溶液中における安定な酸化状態は +4 価である。

主論文第 1 部においては、 ^{231}Pa (V) の各種鉍酸溶液について亜鉛アマルガム還元を行ない、生じた Pa (IV) 溶液を吸収スペクトルによって検討し、塩酸溶液中ではクロロ錯体を形成し難いが、硫酸溶液中では硫酸錯体を形成している事を明らかにすると共にその挙動が Ce (III) と類似することを指摘している。なお又 Pa (IV) は脱酸素した水溶液中においても不安定であって 15 時間に約 8 % の速度で Pa (V) に再酸化されることを観測しており、それが Pa(IV)/Pa(V) 対の酸化還元電位より考えて H_2O による酸化であるとしている。

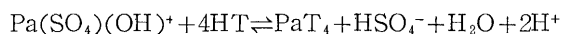
主論文第 2 部では原子炉において製造した ^{233}Pa をトレーサーとして用い、Pa (IV) が定量的に共沈し、Pa (V) は共沈しない共沈剤として弗化トリウムを見出している。またこの分離定量法を用いてトレーサー量の Pa (V) を定量的に還元する条件を検討し、少量の Cr (III) を共存させればこれが亜鉛アマルガムによって還元されて生じる Cr (II) によって達成されること、すなわち、Cr (II) は Pa (IV) の保持還元剤として作用することを明らかにしている。

主論文第 3 部では Pa (IV) の水溶液中における溶存状態を明らかにする目的をもって、テノイルトリフルオロアセトン (TTA)―ベンゼン系による抽出法を巧みに応用し優れた結論を導いている。すなわち Pa (IV) の水・ベンゼン間における分配係数の対数と pH の間に得られる直線の傾斜を解析して、過塩素酸や塩酸溶液中に存在するイオン種は $\text{Pa}(\text{OH})_2^{2+}$ であること、また TTA (HT であらわす) との反応は次式で示すようなものであることを明らかにしている。

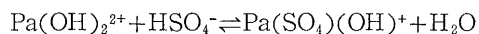


一方硫酸溶液中に存在するイオン種は $\text{Pa}(\text{SO}_4)(\text{OH})^+$ であること、また TTA との反応は次式で示す

ようなものであること、



を示すとともに、 $\text{Pa}(\text{OH})_2^{2+}$ の硫酸による錯化反応、



の平衡定数を測定している。

要するに申請者三辻利一はプロトアクチニウムの水溶液について、亜鉛アマルガム還元によって Pa (IV) を生成させ、その吸収スペクトルの特性、共沈現象における挙動、保持還元剤の効果、TTA 抽出における挙動、などを検討することによって、従来十分明らかとはいえなかった Pa (IV) の水溶液中における溶存状態と化学的性質を巧みに解明したものであって、関連した分野に寄与するところが少なくない。

また主論文、参考論文を通じて、この分野に豊富な知識および優れた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。